

28/5/9

DIALOG(R)File 351:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010263199 **Image available**

WPI Acc No: 1995-164454/*199522*

XRAM Acc No: C95-075979

XRPX Acc No: N95-128973

Silver halide colour photographic material giving good sharpness - has photographic layer contg. hydantoin deriv. contg. restrainer and timer gps.

Patent Assignee: KONICA CORP (KONS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
-----------	------	------	-------------	------	------	------

JP 7084348	A	19950331	JP 93229118	A	19930914	199522 B
-------------------	---	----------	-------------	---	----------	----------

Priority Applications (No Type Date): JP 93229118 A 19930914

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
-----------	------	-----	----	----------	--------------

JP 7084348	A	22	G03C-007/305		
------------	---	----	--------------	--	--

Abstract (Basic): JP 7084348 A

The AgX photographic material comprises at least one AgX photographic emulsion layer on a support. At least one photographic layer contains at least one cpd. of formula (I) releasing the development restrainer by the reaction with an oxidised developing agent. In (I), R1, R2 = H, substd. gp.; R1 and R2 may connect with each other to form a ring; DI = the restrainer gp.; TIME = the timing gp.; n = 0, 1, 2.

USE/ADVANTAGE - The AgX colour photographer material has excellent sharpness and storage stability.

Dwg.0/0

Title Terms: SILVER; HALIDE; COLOUR; PHOTOGRAPH; MATERIAL; SHARP; PHOTOGRAPH; LAYER; CONTAIN; HYDANTOIN; DERIVATIVE; CONTAIN; RESTRAIN;

TIME; GROUP

Derwent Class: E13; G06; P83

International Patent Class (Main): G03C-007/305

File Segment: CPI; EngPI

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI
(c) 2002 Thomson Derwent. All rts. reserv.

010263199 **Image available**

WPI Acc No: 1995-164454/*199522*

XRAM Acc No: C95-075979

XRPX Acc No: N95-128973

Silver halide colour photographic material giving good sharpness - has photographic layer contg. hydantoin deriv. contg. restrainer and timer gps.

Patent Assignee: KONICA CORP (KONS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 7084348	A	19950331	JP 93229118	A	19930914	199522 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93229118 A 19930914

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan	Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 7084348	A		22	G03C-007/305	

Abstract (Basic): JP 7084348 A

The AgX photographic material comprises at least one AgX photographic emulsion layer on a support. At least one photographic layer contains at least one cpd. of formula (I) releasing the development restrainer by the reaction with an oxidised developing agent. In (I), R1, R2 = H, substd. gp.; R1 and R2 may connect with each other to form a ring; DI = the restrainer gp.; TIME = the timing gp.; n = 0, 1, 2.

USE/ADVANTAGE - The AgX colour photographer material has excellent sharpness and storage stability.

Dwg.0/0

Title Terms: SILVER; HALIDE; COLOUR; PHOTOGRAPH; MATERIAL; SHARP;
PHOTOGRAPH; LAYER; CONTAIN; HYDANTOIN; DERIVATIVE; CONTAIN; RESTRAIN;
TIME; GROUP

Derwent Class: E13; G06; P83

International Patent Class (Main): G03C-007/305

File Segment: CPI; EngPI

?

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-84348

(43) 公開日 平成7年(1995)3月31日

(51) Int.Cl.⁶

識別記号

庁内整理番号

F I

技術表示箇所

G 0 3 C 7/305

審査請求 未請求 請求項の数 1 O L (全 22 頁)

(21) 出願番号 特願平5-229118

(22) 出願日 平成5年(1993)9月14日

(71) 出願人 000001270

コニカ株式会社

東京都新宿区西新宿1丁目26番2号

(72) 発明者 杉野 元昭

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 朝武 敦

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(72) 発明者 金子 豊

東京都日野市さくら町1番地コニカ株式会
社内

(54) 【発明の名称】 ハロゲン化銀カラー写真感光材料

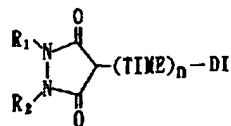
(57) 【要約】

【目的】 鮮鋭性に優れ、高温で経時保存しても写真性能が劣化しないハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供する。

【構成】 下記一般式〔I〕で表される新規なDIRカラーをハロゲン化銀カラー写真感光材料の構成層に含有させる。

【化20】

一般式〔I〕



1

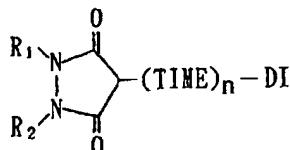
2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、写真構成層の少なくとも1層中に、下記一般式〔I〕で表される、現像主薬の酸化体との反応により現像抑制剤を離脱する化合物を少なくとも1つ含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料。

【化1】

一般式〔I〕



〔式中、R₁およびR₂は水素原子又は置換基を表し、R₁とR₂は互いに縮合して環を形成してもよい。DIは抑制剤基を表し、TIMEはタイミング基を表し、nは0、1又は2を表す。〕

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明はハロゲン化銀カラー写真感光材料に関し、詳しくは鮮鋭性、保存安定性が改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料に関するものである。

【0002】

【従来の技術】 近年、カラー写真感光材料は高感度でかつ鮮鋭性、色再現性の優れた感光材料の開発が強く望まれている。

【0003】 鮮鋭性を改良する手段として発色現像主薬の酸化体と反応し、現像抑制剤を離脱する化合物（以下、DIRカブラーと称する）の使用が知られている。

【0004】 該化合物をハロゲン化銀乳剤層中に含有させることにより、I.I.E効果により色再現の改良がなされることも周知である。しかし、これらDIRカブラーを用いると、発色現像時に離脱される現像抑制剤が感光材料より処理液中に拡散し蓄積される結果、処理液が現像抑制作用を示し、感光材料をランニング処理する方法では常に一定の階調を得ることが困難となるという欠陥があった。

【0005】 特開昭57-151944号、同58-205150号、同60-218644号、同60-221750号、同61-11743号及び米国特許4,782,012号等にこのような問題を解決するための方法が提案されている。

【0006】 これらは、カップリング位より離脱した現像抑制性を有する化合物が処理液中に流出した後に、写真特性に影響を与えない化合物に分解する性質をもつ基をカップリング位にもつDIRカブラーである。

【0007】 これらのDIRカブラーによれば、大量の感光材料をランニング処理した場合においても、感度の低

下は少なくなり、現像抑制剤の蓄積による発色現像液の汚染もかなり軽減されたことは確かである。

【0008】 しかしながらこれらのDIRカブラーを含有する感光材料は鮮鋭性が不十分であり、特に高温での経時保存中にカブリが増加したり感度が低下するという欠点がある。又、DIRカブラー自身の性能としても重層効果が不十分であったり、カブラーを添加した乳剤層のγが低下するなど満足すべきレベルに達しているとはいえない。

10 【0009】

【発明が解決しようとする課題】 これまで述べてきたように、公知のDIRカブラーを使用することでは、鮮鋭性が良好であり、高温で経時保存しても感度が低下せずカブリも増加しないハロゲン化銀カラー写真感光材料が得られていないのが現状である。

【0010】 従って本発明の目的は、鮮鋭性が良好で、保存安定性が改良されたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することにある。

【0011】

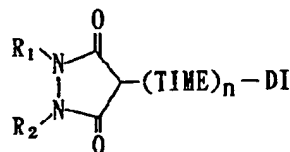
20 【課題を解決するための手段】 本発明者等は鋭意検討の結果、本発明の目的が下記により達成されることを見出し本発明をなすにいたった。

【0012】 すなわち、支持体上に少なくとも1層のハロゲン化銀乳剤層を有するハロゲン化銀カラー写真感光材料において、写真構成層の少なくとも1層中に、下記一般式〔I〕で表される、現像主薬の酸化体との反応により現像抑制剤を離脱する化合物を少なくとも1つ含有することを特徴とするハロゲン化銀カラー写真感光材料によって達成された。

30 【0013】

【化2】

一般式〔I〕



40 【0014】 式中、R₁およびR₂は水素原子又は置換基を表し、R₁とR₂は互いに縮合して環を形成してもよい。DIは抑制剤基を表し、TIMEはタイミング基を表し、nは0、1又は2を表す。

【0015】 以下、本発明を具体的に説明する。

【0016】 一般式〔I〕におけるR₁及びR₂の表す置換基としては、特に制限はないが、代表的には、アルキル、アリール、アルケニル、シクロアルキル等の各基が挙げられるが、この他にシクロアルケニル、アルキニル、複素環、スルホニル、スルフィニル、ホスホニル、アシル、カルバモイル、スルファモイル、シアノ、アリールオキシカルボニルアミノ、アルコキシカルボニル、

3

アリールオキシカルボニル、カルボキシ、スルホン酸等の各基、ならびにスピロ化合物残基、有橋炭化水素化合物残基等も挙げられる。

【0017】 R_1 及び R_2 の表す置換基のうち、アルキル基としては、炭素数1~32のものが好ましく、直鎖でも分岐でもよい。

【0018】アルケニル基としては、炭素数2~32のもの、シクロアルキル基としては、炭素数3~12、特に5~7のものが好ましく、アルケニル基は直鎖でも分岐でもよい。

【0019】シクロアルケニル基としては、炭素数3~12、特に5~7のものが好ましい。スルホニル基としてはアルキルスルホニル基、アリールスルホニル基等；スルフィニル基としてはアルキルスルフィニル基、アリールスルフィニル基等；ホスホニル基としてはアルキルホスホニル基、アルコキシホスホニル基、アリールオキシホスホニル基、アリールホスホニル基等；アシル基としてはアルキルカルボニル基、アリールカルボニル基等；カルバモイル基としてはアルキルカルバモイル基、アリールカルボニル基等；スルファモイル基としてはアルキルスルファモイル基、アリールスルファモイル基等；複素環基としては5~7員のものが好ましく、具体的には2-フリル基、2-チエニル基、2-ピリミジニル基、2-ベンゾチアゾリル基、1-ピロリル基、1-テトラゾリル基等；スピロ化合物残基としてはスピロ[3.3]ヘプタン-1-イル等；有橋炭化水素化合物残基としてはビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル、トリシクロ[3.3.1.1³⁷]デカン-1-イル、7,7-ジメチル-ビスシクロ[2.2.1]ヘプタン-1-イル等が挙げられる。

【0020】上記の基は、更に長鎖炭化水素基やポリマー残基などの耐拡散性基等の置換基を有していてもよい。

【0021】TIMEで表されるタイミング基としては、米国特許第4,248,962号、特開昭57-56837号に開示されている分子内求核置換反応によるものや、特開昭56-114946号、特開昭57-154234号などに開示されている共役鎖にそった電子移動反応によって現像抑制剤を放出するものなどが挙げられる。その他、特開昭57-188035号、同58-98728号、同59-206834号、同60-7429号、同60-214358号、同50-225844号、同60-229030号、同60-233649号、同60-237446号、同60-237447号に開示された連結基も挙げられる。

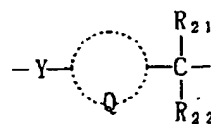
【0022】本発明に有用なTIMEとしては次の一般式(I)、(II)、(IV)で示されるものを包含するが、これらに限定されるものではない。

【0023】

【化3】

4

一般式(II)



【0024】式中、Qは置換基であってもよいベンゼン環またはナフタレン環を完成するのに必要な原子群を表す。Yは-O-、-S-、-N(R23)-を表し、一般式

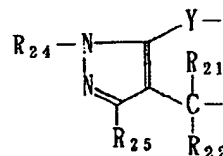
10

(I)においてピラゾリジンジオン残基のカップリング位と結合しており、 R_{21} 、 R_{22} および R_{23} は水素原子、アルキル基またはアリール基を表す。また、 $-C(R_{21})(R_{22})-$ 基はYに対し、オルト位またはパラ位に置換されており、現像抑制剤基の硫黄原子に結合している。

【0025】

【化4】

一般式(III)



20

【0026】式中、Y、 R_{21} 、 R_{22} は各々一般式(II)の R_{21} 、 R_{22} と同義である。 R_{24} は例えば水素原子、アルキル基、アリール基、アシル基、スルホニル基、アルコキシカルボニル基、複素環残基であり、 R_{25} は水素原子、アルキル基、アリール基、複素環残基、アルコキシ基、アミノ基、酸アミド基、スルホンアミド基、カルボキシ基、アルコキシカルボニル基、カルバモイル基、シアノ基を示す。また、このタイミング基は、一般式(I)と同様にYでもって一般式(I)においてピラゾリジンジオン残基のカップリング位と結合しており、 $-C(R_{21})(R_{22})-$ でもって現像抑制剤基の硫黄原子に結合している。

【0027】次に分子内求核置換反応により現像抑制剤基を放出するタイミング基の例を一般式(IV)で示す。

【0028】一般式(IV)

$-Nu-B-E-$

40

式中、Nuは電子の豊富な酸素、硫黄又は窒素原子を有している求核基であり、一般式(I)においてピラゾリジンジオン残基のカップリング位に結合している。Eは、電子の乏しいカルボニル基、チオカルボニル基、ホスフィニル基又はチオホスフィニル基を有している求電子基であり、現像抑制剤基の硫黄原子と結合している。BはNu及びEを立体的に関係づけていて、一般式(I)においてピラゾリジンジオン残基からNuが放出せしめられた後、3~7員環の形成を伴う分子内求核反応を被り、かつそれによって現像抑制剤を放出することのできる結合基である。

50

【0029】一般式(I)においてDIで表される基は現

5

像抑制作用を示す基であり、好ましくはメルカプトテトラゾール類、セレンテトラゾール類、メルカプトトリアゾール類、メルカプトチアジアゾール類、メルカプトオキサジアゾール類、メルカプトイミダゾール類、メルカプトベンツイミダゾール類、メルカプトベンツオキサゾール類、メルカプトベンツチアジアゾール類、トリアゾール類、ペンツトリアゾール類及びテトラゾール類を表す。特に好ましくはメルカプトチアジアゾール類、メルカプ*

6

*トトリアゾール類、メルカプトテトラゾール類及びメルカプトベンツチアジアゾール類を表す。

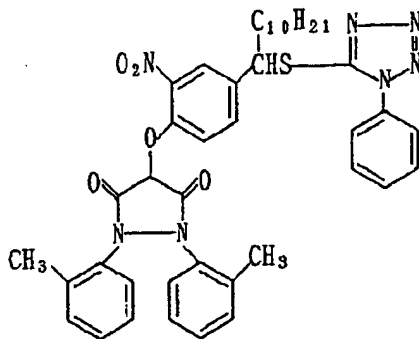
【0030】以下に本発明に係る化合物の具体例を示すがこれらに限定されるものではない。

【0031】例示化合物

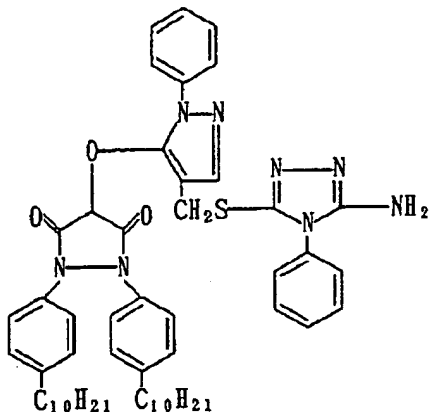
【0032】

【化5】

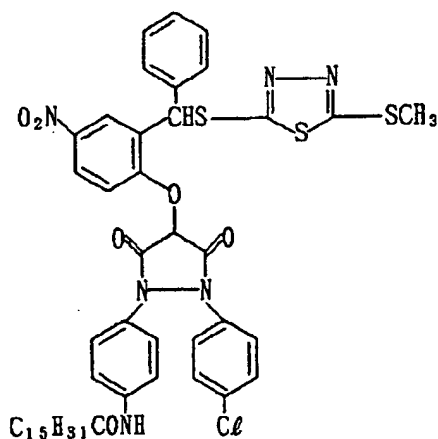
1



2



3



【0033】

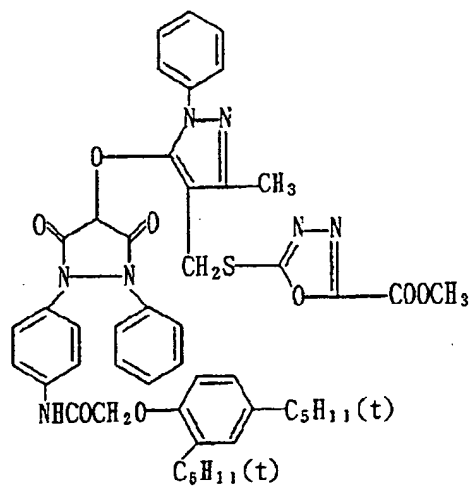
【化6】

(5)

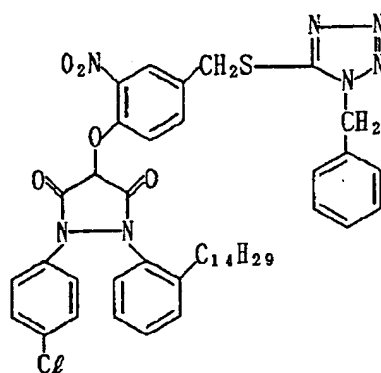
特開平7-84348

4

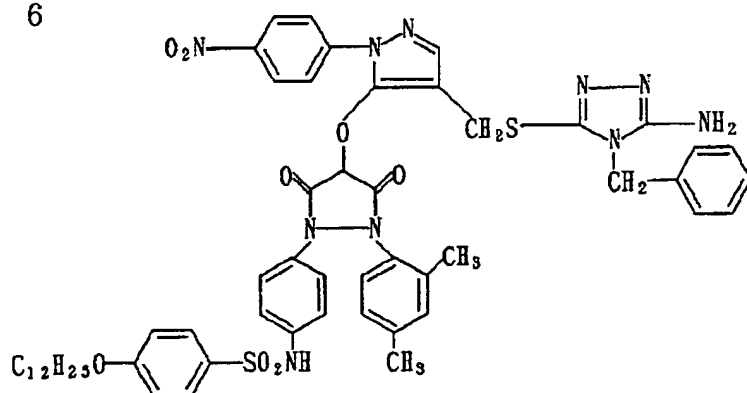
8



5



6



[0034]

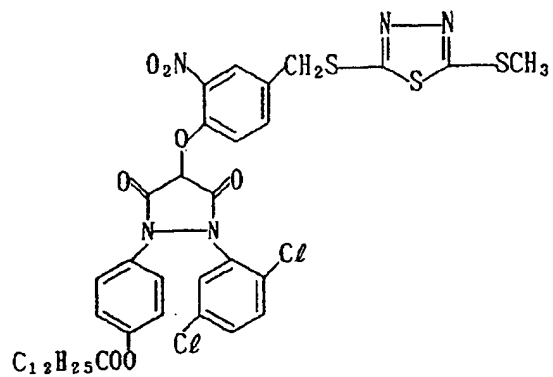
40 [化7]

(6)

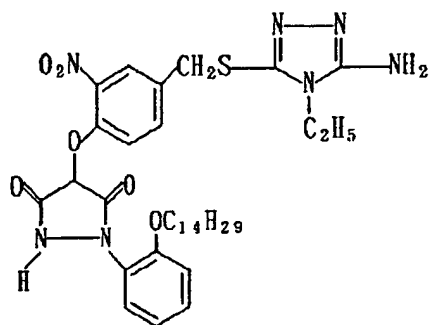
特開平7-84348

7⁹

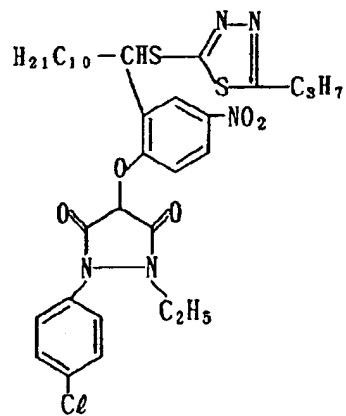
10



8



9



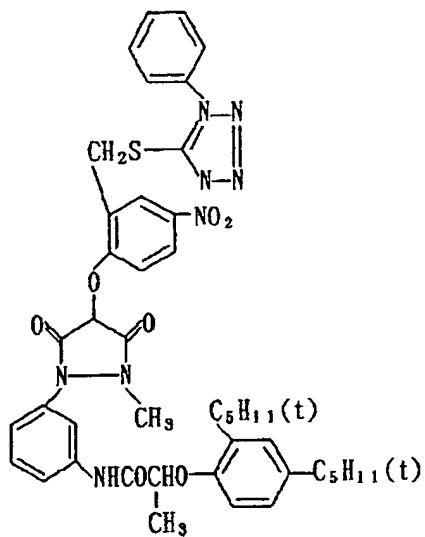
[0035]

40 【化8】

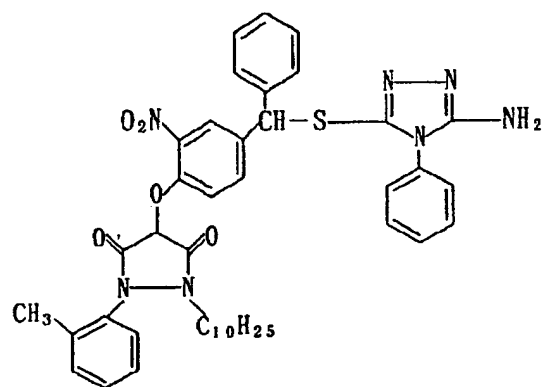
10

11

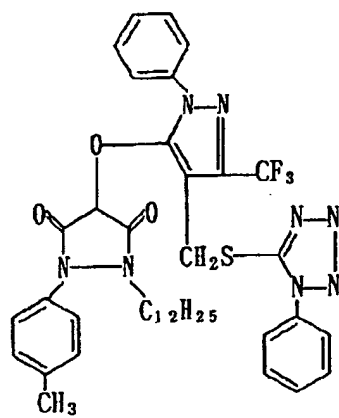
12



11



12



【0036】

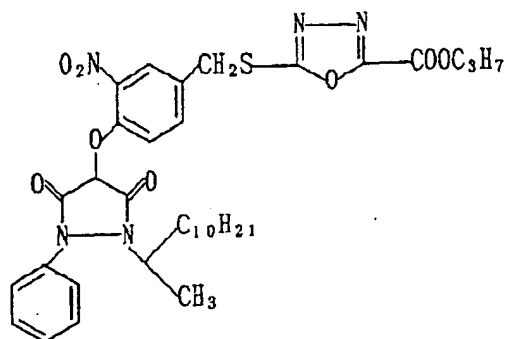
【化9】

(8)

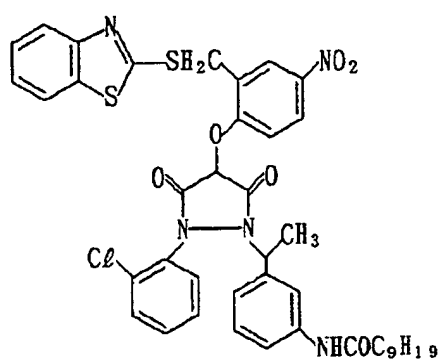
特開平7-84348

13

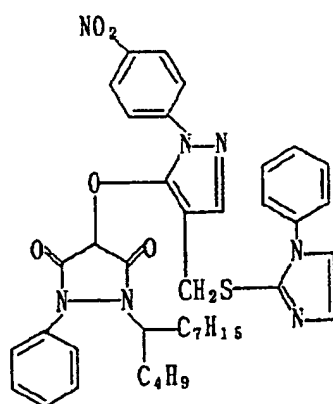
14



14



15



【0037】

40 【化10】

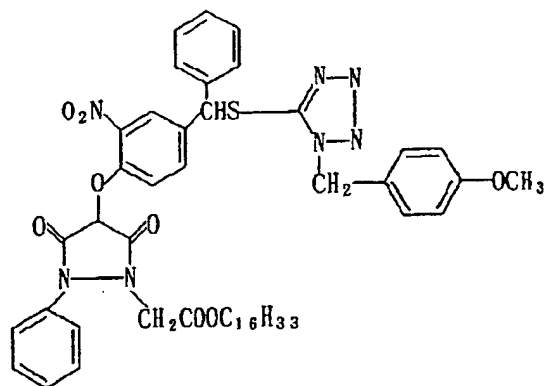
(9)

特開平7-84348

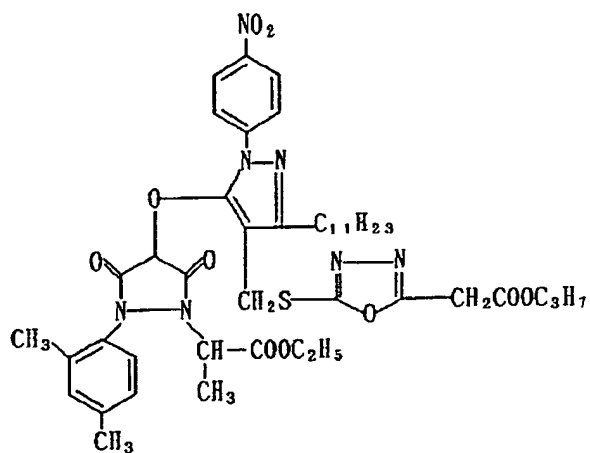
15

16

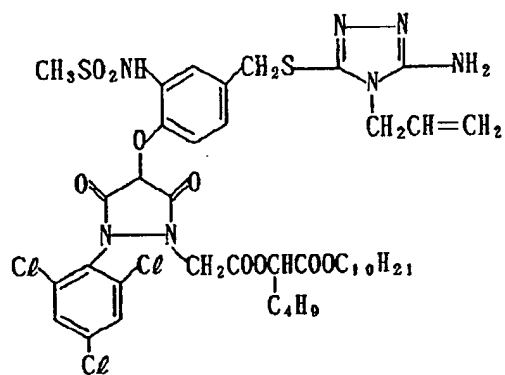
16



17



18

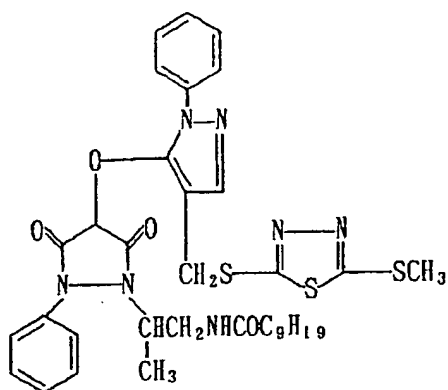


【0038】

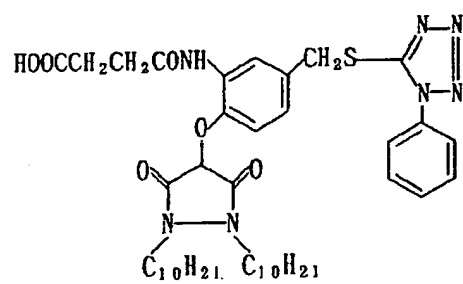
40 【化11】

17
19

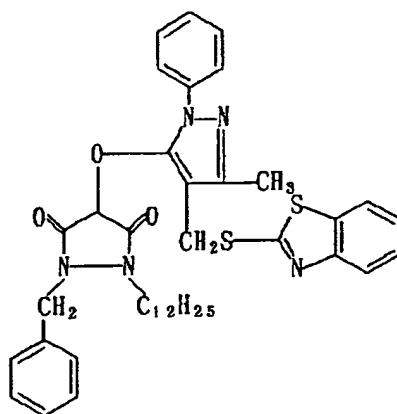
18



20



21



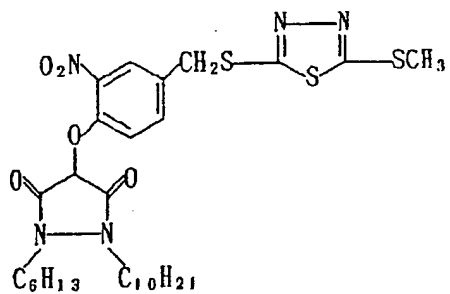
[0039]

40 [化12]

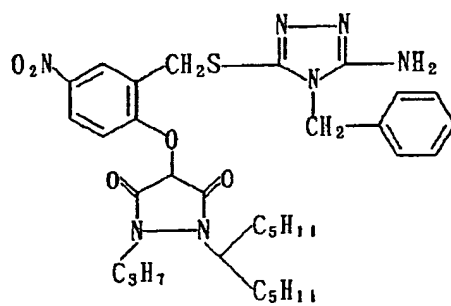
19

20

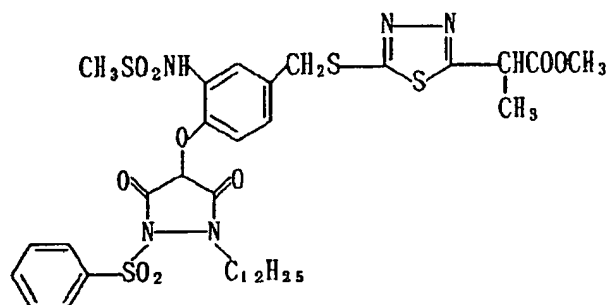
22



23



24



【0040】

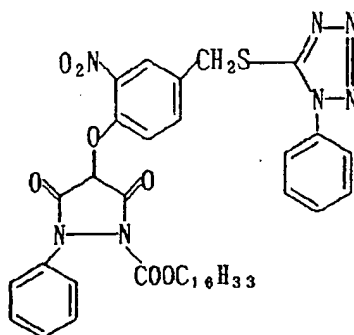
【化13】

(12)

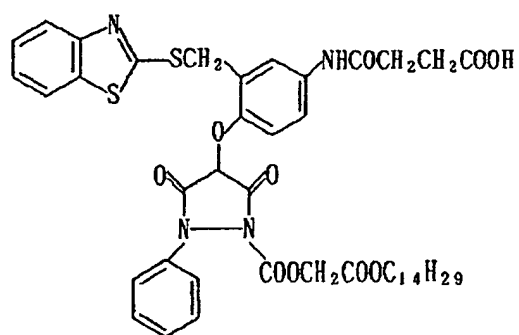
特開平 7 - 8 4 3 4 8

21
25

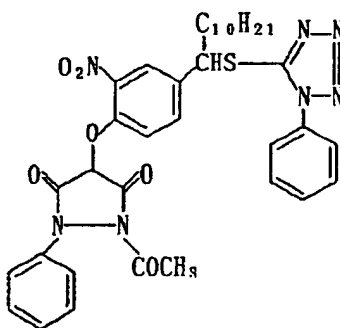
22



26



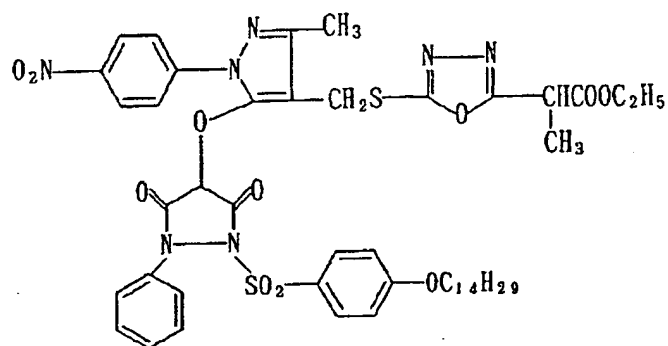
27



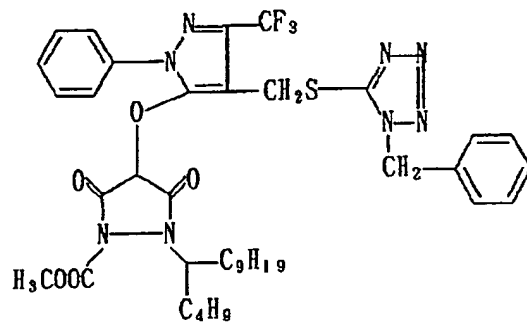
【0041】

【化14】

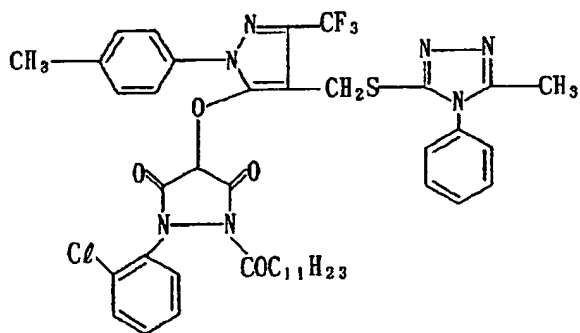
28



29



30



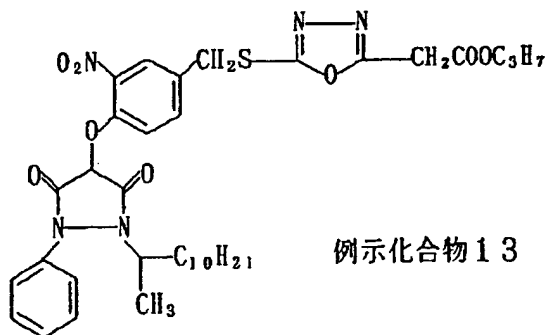
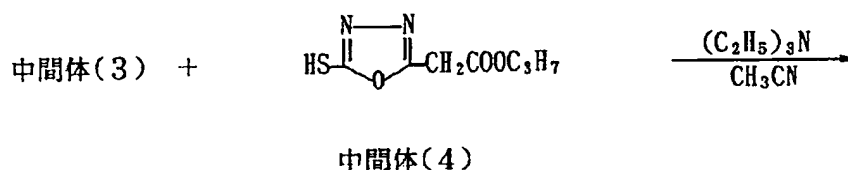
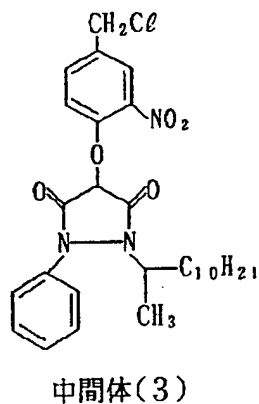
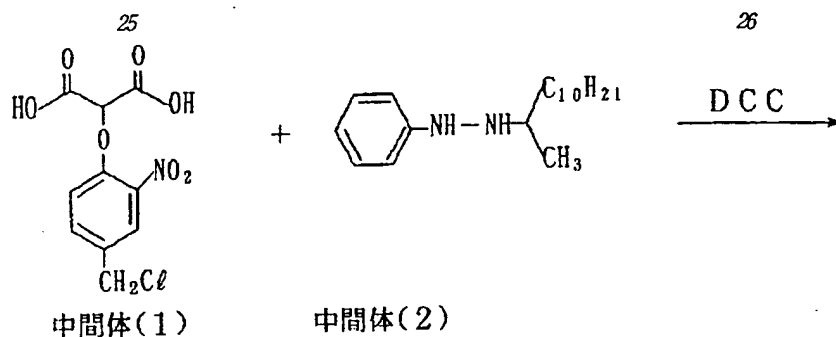
【0042】合成例

本発明に係る化合物は有機合成業界で、公知の方法により調製できる。以下に具体的な合成例を示す。

40 【0043】例示化合物13の合成

【0044】

【化15】



【0045】(i) 中間体(3)の合成
中間体(2) 12.0gとジシクロヘキシルカルボジイミド(DCC) 18.8gをテトラヒドロフラン200mlに溶解させ、氷冷下中間体(1)を少量づつ加え、氷冷下1時間攪拌した。反応液を濾過して固形物を除き、濾液を減圧下濃縮し油状物が残留した(中間体(3))。

【0046】(ii) 例示化合物13の合成
得られた油状物(中間体(3))をアセトニトリル150mlに溶かし、トリエチルアミン7g、中間体(4)を16.50

5g加え室温で4時間攪拌した。反応液を酢酸エチル350mlに溶かし、1%塩酸を加えpHを約3とし分液した。酢酸エチル層はさらに水洗いし、減圧下溶媒を留去した。得られた油状物をシリカゲルカラムクロマトグラフにて分離精製し、例示化合物13を10.7g得た。核磁気共鳴スペクトル、マススペクトル、赤外吸収スペクトルにより構造を確認した。

【0047】なお他の例示化合物についても同様の方法で合成することができる。

【0048】本発明に係るDIRカプラーは写真材料中、任意の層、例えばハロゲン化銀乳剤層及び／又は非感光性親水性コロイド層に含有させることができるが、好ましくはハロゲン化銀乳剤層に使用するのがよい。更に好ましくは、赤感光性ハロゲン化銀乳剤層及び／又は青感光性ハロゲン化銀乳剤層に使用する場合である。

【0049】本発明のDIRカプラーをカラー感光材料の親水性コロイド層に含有せしめるためには、例えば公知のジブチルフタレート、トリクレジルホスフェート、ジノニルフェノール等の如き高沸点溶媒と酢酸ブチル、プロピオン酸等の如き低沸点溶媒との混合液に本発明に係るDIRカプラーを、それぞれ単独で、或は併用して溶解せしめた後、界面活性剤を含むゼラチン水溶液と混合し次いで高速度回転ミキサー又はコロイドミルもしくは超音波分散機を用いて乳化分散させた後、乳剤中に直接添加するか、又は上記乳化分散液をセットした後、細断し水洗した後、これを乳剤に添加してもよい。

【0050】本発明に係るDIRカプラーの使用量は、ハロゲン化銀1モル当たり0.005～10モル％が好ましく、より好ましくは0.01～5モル％の範囲である。

【0051】本発明に係るDIRカプラーは1種で使用しても、又、2種以上併用してもよい。

【0052】本発明の感光材料に用いるハロゲン化銀乳剤としては、通常ハロゲン化銀乳剤の任意のものを用いることができる。該乳剤は、常法により化学増感することができ、増感色素を用いて所望の波長域に光学的に増感できる。

【0053】ハロゲン化銀乳剤には、カブリ防止剤、安定剤等を加えることができる。該乳剤のバインダーとしては、ゼラチンを用いるのが有利である。

【0054】乳剤層、その他の親水性コロイド層は、硬膜することができ、又、可塑剤、水不溶性又は難溶性合成ポリマーの分散物（ラテックス）を含有させることができる。

【0055】カラー写真用感光材料の乳剤層には、カプラーが用いられる。

【0056】更に色補正の効果を有しているカラードカ

第3層：低感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層（RL）

平均粒径0.30 μ m、AgI 6.0モル％を含むAgBr I からなる単分散乳剤	
（乳剤I）	…銀塗布量 1.8g/m ²
増感色素I	6 $\times 10^{-5}$
増感色素II	1.0 $\times 10^{-5}$
シアンカプラー（C-1）	0.06
カラーシアンカプラー（CC-1）	0.003
DIR化合物（D-1）	0.0035
DIR化合物（D-2）	0.002

第4層：高感度赤感性ハロゲン化銀乳剤層（RH）

平均粒径0.5 μ m、AgI 7.0モル％を含むAgBr I からなる単分散乳剤	
（乳剤II）	…銀塗布量 1.3g/m ²
増感色素I	3 $\times 10^{-5}$

プラー、競合カプラー及び現像主薬の酸化体とのカップリングによって現像促進剤、漂白促進剤、現像剤、ハロゲン化銀溶剤、調色剤、硬膜剤、カブリ剤、カブリ防止剤、化学増感剤、分光増感剤及び減感剤のような写真的に有用なフラグメントを放出する化合物を用いることができる。

【0057】感光材料には、フィルター層、ハレーション防止層、イラジエーション防止層等の補助層を設けることができる。これらの層中及び／又は乳剤層中には現像処理中に感光材料から流出するか、もしくは漂白される染料が含有させられてもよい。

【0058】感光材料には、マット剤、滑剤、画像安定剤、界面活性剤、色カブリ防止剤、現像促進剤、現像遅延剤や漂白促進剤を添加できる。

【0059】支持体としては、ポリエチレン等をラミネートした紙、ポリエチレンテレフタレートフィルム、バライタ紙、三酢酸セルロース等を用いることができる。

【0060】本発明の感光材料を用いて色素画像を得るには露光後、通常知られているカラー写真処理を行うことができる。

【0061】

【実施例】次に本発明を実施例によって具体的に説明するが、本発明の実施態様はこれに限定されない。

【0062】実施例1

ハロゲン化銀カラー写真感光材料中の各種添加物の添加量は特に記載のない限り銀1モル当たりのモル数で示した。

【0063】トリアセチルセルロースフィルム支持体上に、下記に示すような組成の各層を順次支持体側から塗設して、多層カラー写真感光材料の試料1を作製した。

【0064】第1層：ハレーション防止層（HC）

黒色コロイド銀を含むゼラチン層。

【0065】第2層：中間層（IL）

2,5-ジ-*t*-オクチルハイドロキノンの乳化分散物を含むゼラチン層。

【0066】

29

30

増感色素II	1.0×10^{-5}
シアンカプラー (C-1)	0.02
カラーシアンカプラー (CC-1)	0.0015
DIR化合物 (D-1)	0.001

第5層: 中間層 (IL)

第2層と同じ組成のゼラチン層。

【0067】

第6層: 低感度緑感性ハロゲン化銀乳剤層 (GL)

(乳剤I)	…銀塗布量 1.5 g/m^2
増感色素III	2.5×10^{-5}
増感色素IV	1.2×10^{-5}
マゼンタカプラー (M-1)	0.050
カラーマゼンタカプラー (CM-1)	0.009
DIR化合物 (D-1)	0.0010
DIR化合物 (D-3)	0.0030

第7層: 高感度緑感性ハロゲン化銀乳剤層 (GH)

(乳剤II)	…銀塗布量 1.4 g/m^2
増感色素III	1.5×10^{-5}
増感色素IV	1.0×10^{-5}
マゼンタカプラー (M-1)	0.020
カラーマゼンタカプラー (CM-1)	0.002
DIR化合物 (D-3)	0.0010

第8層: イエローフィルター層 (YC)

黄色コロイド銀と2,5-ジ-*t*-オクチルハイドロキノンの乳化分散物とを含むゼラチン層

第9層: 低感度青感性ハロゲン化銀乳剤層 (BL)

平均粒径 $0.48 \mu\text{m}$ 、Ag I 6モル%を含むAgBr I からなる単分散乳剤	
(乳剤III)	…銀塗布量 0.9 g/m^2
増感色素V	1.3×10^{-5}
イエローカプラー (Y-1)	0.29

第10層: 高感度青感性乳剤層 (BH)

平均粒径 $0.8 \mu\text{m}$ 、Ag I 15モル%を含むAgBr I からなる単分散乳剤	
(乳剤IV)	…銀塗布量 0.5 g/m^2
増感色素V	1.0×10^{-5}
イエローカプラー (Y-1)	0.08
DIR化合物 (D-2)	0.0015

第11層: 第1保護層 (Pro-1)

沃臭化銀 (Ag I 1モル%, 平均粒径 $0.7 \mu\text{m}$) …銀塗布量 0.5 g/m^2

紫外線吸収剤 UV-1, UV-2 (1:1) を含むゼラチン層。

【0068】 第12層: 第2保護層 (Pro-2)

ポリメチルメタクリレート粒子 (平均粒径 $1.5 \mu\text{m}$) 及びホルマリンスカベンジャー (ヒダントイン) を含むゼラチン層。

【0069】 なお、各層には、上記の成分の他にゼラチン硬化剤 (2,4-ジクロロ-6-ヒドロキシ-s-トリアジンナトリウム塩) や界面活性剤を添加した。

【0070】 更に、試料1における第3、第4層に含まれるDIR化合物 (D-1) を表1に示すDIR化合物に変更した以外は、試料1と同様にして試料2～試料7を作製した。

40 【0071】 上記各試料の各層に含まれる化合物は下記の通りである。

【0072】 増感色素I: アンヒドロ-5,5'-ジクロロ-9-エチル-3,3'-ジ- (3-スルホプロピル) チアカルボシアニンヒドロキシド

増感色素II: アンヒドロ-9-エチル-3,3'-ジ- (3-スルホプロピル)-4,5,4',5'-ジベンゾチアカルボシアニンヒドロキシド

増感色素III: アンヒドロ-5,5'-ジフェニル-9-エチル-3,3'-ジ- (3-スルホプロピル) -オキサカルボシアニンヒドロキシド

50

31

32

増感色素IV: アンヒドロ-9-エチル-3,3'-ジ- (3-スルホプロピル)-5,6,5',6'-ジベンゾオキサカルボシアニンヒドロキシド

*ル) -4,5-ベンゾ-5'-メトキシチアシアニンヒドロキシド

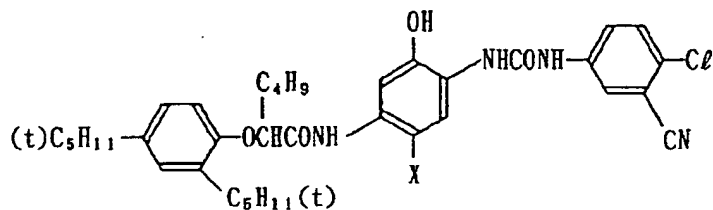
【0073】

増感色素V: アンヒドロ-3,3'-ジ- (3-スルホプロピル) *

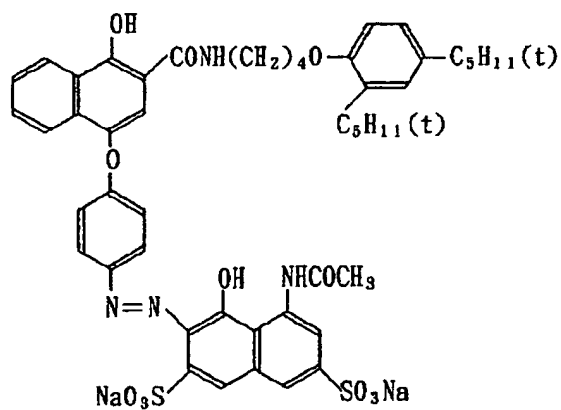
【化16】

C - 1 X = H

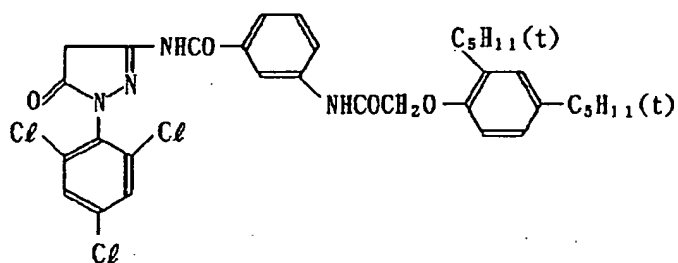
C - 2 X = $\text{OCH}_2\text{COOCH}_3$



CC - 1



M - 1

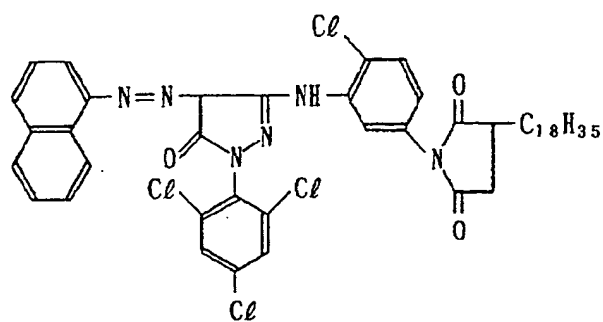


【0074】

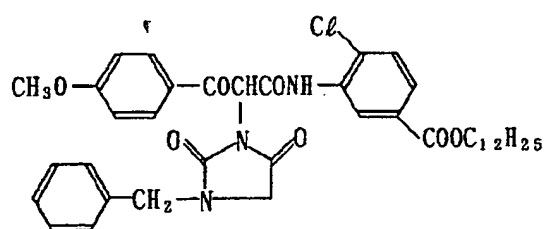
【化17】

³³
C M - 1

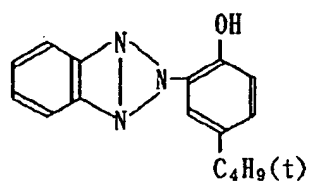
³⁴



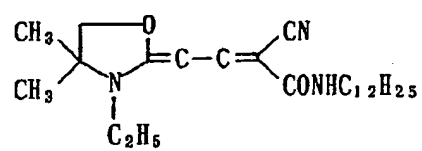
Y - 1



U V - 1



U V - 2



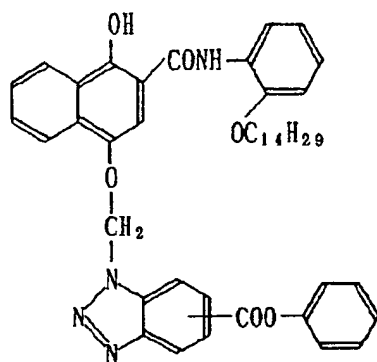
[0075]

[化18]

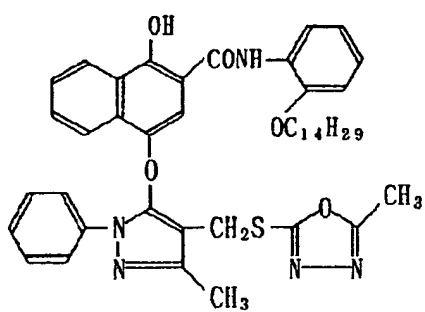
35

36

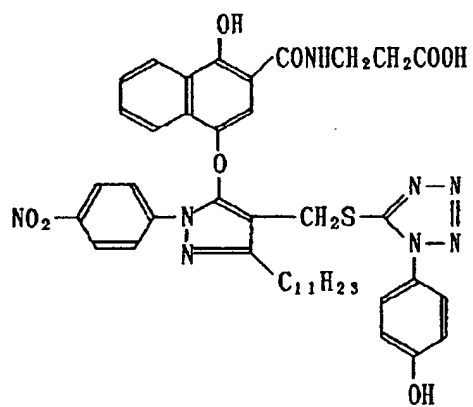
D-1 (特公昭63-27701号記載化合物)



D-2



D-3



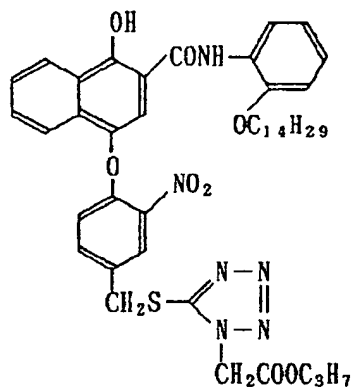
[0076]

[化19]

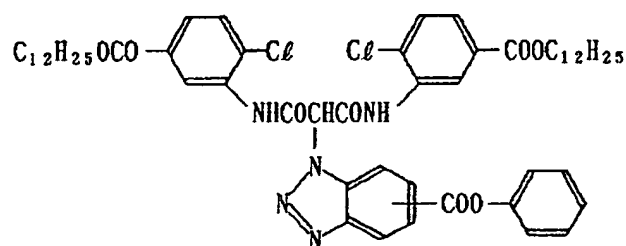
37

38

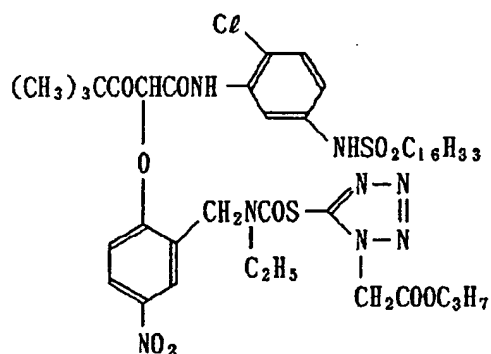
D-4 (米国特許4,782,012号記載化合物)



D-5 (特公昭63-27701号記載の化合物)



D-6 (米国4,782,012号記載の化合物)



【0077】このようにして得られた試料1～試料7を 40
一部は55℃、20%RH条件下7日間(55℃処理と記す)、
一部は通常の屋内条件下で7日間それぞれ保存した後、
白色光を用いてウェッジ露光した後、下記の現像処理を
行った。

【0078】

処理工程(38℃)

発色現像

漂白

水洗

定着

水洗

安定化

乾燥

処理時間

3分15秒

6分30秒

3分15秒

6分30秒

3分15秒

1分30秒

各処理工程において使用した処理液組成は下記の通りで
ある。

50 【0079】

〔発色現像液〕

4-アミノ-3-メチル-N-エチル-N-(β-ヒドロキシエチル)

アニリン硫酸塩 4.75g

無水亜硫酸ナトリウム 4.25g

ヒドロキシルアミン・1/2硫酸塩 2.0g

無水炭酸カルシウム 37.5g

臭化ナトリウム 1.3g

ニトリロトリ酢酸・三ナトリウム塩（一水塩） 2.5g

水酸化カリウム 1.0g

水を加えて1 lとし、水酸化カリウム又は20%硫酸を用いてpH10.20に調整する。

*

〔漂白液〕

エチレンジアミン四酢酸鉄アンモニウム塩 100.0g

エチレンジアミン四酢酸二アンモニウム塩 10.0g

臭化アンモニウム 150.0g

氷酢酸 10.0ml

水を加えて1 lとしアンモニア水を用いてpH=6.0に調整する。

※

〔定着液〕

チオ硫酸アンモニウム 175.0g

無水亜硫酸ナトリウム 8.5g

メタ亜硫酸ナトリウム 2.3g

水を加えて1 lとし酢酸を用いてpH=6.0に調整する。

★ ★ 【0082】

〔安定液〕

ホルマリン（37%水溶液） 1.5ml

コニダックス（コニカ社製） 7.5ml

水を加えて1 lとする。

☆のMTFの相対値で示した。比感度、カブリ、鮮鋭性を表

【0083】現像処理を行った各試料について、赤感光

1に示す。

層の感度、カブリを光学濃度計PDA-65（コニカ株式会

【0084】

社製）を用いて測定した。併せて、画像鮮鋭性の測定

30 【表1】

も実施した。鮮鋭性は色素画像のMTFを求め30本/mmで☆

試料No.	第3層、第4層の DIR化合物No.	未 処 理		55℃ 処 理		鮮鋭性
		比感度	カブリ	比感度	カブリ	
1(比較)	D-1	100	0.16	92	0.30	100
2(")	D-4	99	0.16	93	0.31	101
3(本発明)	1	100	0.16	97	0.24	108
4(")	3	100	0.15	98	0.23	108
5(")	7	100	0.16	97	0.24	107
6(")	10	99	0.16	98	0.23	108
7(")	13	100	0.15	96	0.25	106
8(")	15	100	0.16	97	0.24	108
9(")	19	99	0.16	95	0.26	106
10(")	21	99	0.15	97	0.25	107
11(")	26	100	0.15	96	0.26	106
12(")	29	100	0.16	95	0.25	105

【0085】表1の比感度は、カブリ濃度+0.10濃度を与える露光量の逆数の相対値であり試料1を100とする値で示した。

幅に改良され、かつ、保存時における熱によるカブリ発生が低く、又、感度の低下も少ないことが明らかである。

【0086】表1から本発明のDIRカブラーを含有する試料3～12は、比較試料1及び2に比べて、鮮鋭性が大

【0087】本発明による試料をランニング現像処理を行った場合においても感度低下は殆どみられなかった。

【0088】実施例2

トリアセートベース上には以下の順序で重層塗布を行い基本試料を作成した。

【0089】(1) シアンカプラーとしてC-2 0.5g、ゼラチン2.4g及びハロゲン化銀1.6gを含有する赤感性沃臭化銀乳剤層。

【0090】(2) ゼラチン0.5g及び2,5-ジ-*t*-オクチルヒドロキノ0.1gを含有するゼラチン中間層。

【0091】(3) イエローカプラーとしてY-1 1.70g、ゼラチン2.4g、ハロゲン化銀1.6gを含有する青 10 感性沃臭化銀乳剤層。

【0092】(4) ゼラチン0.8gよりなる保護層。

【0093】上記重層塗布感光材料の構成層の内、イエローカプラーを含む第3層の中に下記のDIRカプラーD*

*-5, D-6及び本発明によるDIRカプラーを表2に示す通りの添加量に従って添加し、8種の資料13~20を作製した。

【0094】各試料を2分割し、一方の試料には白色光によるウェッジ露光を行い、他方の試料には赤色光によるウェッジ露光を行った。

【0095】次いで実施例1と同様に処理した。

【0096】各試料について、発色現像によって得られたシアン色素画像の特性曲線によりガンマ値を求め、赤色露光によるガンマ (γ_r) を白色露光によるガンマ (γ_w) で割った値を表2に示す。

【0097】

【表2】

試料No.	DIR化合物No.	添加量 (モル/㎡)	γ_r / γ_w
13(比較)	D-5	3.0×10^{-4}	1.20
14(")	D-6	"	1.22
15(本発明)	5	"	1.30
16(")	10	"	1.33
17(")	13	"	1.32
18(")	18	"	1.29
19(")	23	"	1.31
20(")	27	"	1.30

【0098】表2から明らかなように、本発明のDIRカプラーを含有する試料15~20は、比較試料13及び14に比べ、 γ_r / γ_w 値が大きく、優れた重層効果を示していることが分かる。

【0099】

【発明の効果】本発明の新規なDIRカプラーを用いることにより、鮮鋭性が良好で保存安定性に優れたハロゲン化銀カラー写真感光材料を提供することができる。